Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

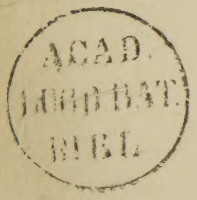
Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens starker Elektrolyte.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen
mit Genehmigung einer hohen philosophischen Fakultät
der Königl. Universität Breslau
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
Mittwoch, den 31. Juli, mittags $12^1|_2$ Uhr
in der Aula Leopoldina
öffentlich verteidigen wird

Otto Sackur.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **Franz Goldschmidt.** Herr Dr. phil. **Ferencz Jüttner.**

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1901.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XXXVIII. Bd. 2. Heft.

Meiner lieben Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0175

Nachstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901 und im Sommersemster 1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Es sei mir daher gestattet,

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**

für sein reges Interesse, sowie besonders

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg**

für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stets liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Es ist eine seit längerer Zeit bekannte Thatsache, dass man die an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen auftretende Potentialdifferenz beliebig klein machen und praktisch vernichten kann durch den überschüssigen Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten, d. h. eines solchen, der mit dem ersten ein gemeinsames Ion besitzt. Dieser Kunstgriff wurde z. B. auf Anregung von Nernst von Bugarszky[1]) angewandt, um den für seine Zwecke störenden Einfluss einer solchen Flüssigkeitskette zu beseitigen, und aus der allgemeinen Planckschen Theorie der Flüssigkeitsketten theoretisch begründet. Der exakte analytische Ausdruck für die Beeinflussung dieser Potentialdifferenz durch einen beliebig konzentrierten gleichionigen Zusatz wurde zuerst von Abegg und Bose[2]) auf Grund der Nernstschen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen[3]) für verdünnte Lösungen binärer Elektrolyte aufgestellt.

Zur Ableitung wurde die bei der Diffusion geleistete osmotische Arbeit gleich der gewonnenen elektrischen gesetzt. Befindet sich in den Lösungen 1 und 2 das Salz KA in den Konzentrationen c und $c + dc$, das Salz KA' in beiden in derselben Konzentration γ, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass beide Salze vollständig in ihre Ionen gespalten sind, die an der Berührungsstelle auftretende Potential-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 150 ff.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 545 ff.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 ff.

differenz:
$$d\varphi = -\frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{(u-v)\,dc}{c(u+v)+\gamma(u+v')}.$$

Hier bedeutet ε die bekannte Faradaysche Konstante (= 96540 C), R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, u,v die Beweglichkeiten des Salzes KA, v' die des Anions A'. Hat das Salz KA in beiden Lösungen die endliche Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_2$, so ergiebt sich durch Integration, da ausser c alle Grössen konstant sind:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1 + \gamma \dfrac{u+v'}{u+v}}{c_2 + \gamma \dfrac{u+v'}{u+v}}. \qquad (1)$$

Sind die Elektrolyte nicht vollständig dissociiert, so bedeuten c_1, c_2 und γ die bezüglichen Ionenkonzentrationen, unter der Voraussetzung, dass der Dissociationsgrad des hinzugesetzten Elektrolyten KA' trotz der Beeinflussung durch KA in beiden Lösungen nicht merklich verschieden ist, da die nicht dissociierten Molekeln an der Stromleitung keinen Anteil haben.

Für $\gamma = 0$ geht die Formel in die bekannte Nernstsche Formel:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

über, für: $\gamma = \infty$,
wird: $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$.

Planck[1]) hat eine ganz allgemeine Gleichung für die an der Berührungsstelle zweier Lösungen von beliebig vielen Elektrolyten beliebiger Konzentrationen entstehende Potentialdifferenz abgeleitet. Dieselbe hat die Form:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \xi, \qquad (2)$$

worin ξ definiert ist durch die transzendente Gleichung:

$$\frac{\xi U_1 - U_2}{V_1 - \xi V_2} = \frac{\ln \dfrac{c_1}{c_2} - \ln \xi}{\ln \dfrac{c_1}{c_2} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_1 - c_2}{c_1 - \xi c_2}.$$

Hierin bedeutet: $U_1 = uc_1 + u'c_1' + u''c_1'' + \cdots$,
$V_1 = vc_1 + v'c_1' + v''c_1'' + \cdots$,
und entsprechend U_2 und V_2 die Summe der Produkte der einzelnen Ionenkonzentrationen mit ihren Beweglichkeiten in den Lösungen 1 und 2.

---

[1]) Wied. Ann. **40**, 561.

Setzt man in diese allgemeine Gleichung die für den oben beschriebenen Spezialfall zutreffenden Bedingungen:

$$U_1 = uc_1 + u\gamma, \qquad U_2 = uc_2 + u\gamma,$$
$$V_1 = vc_1 + v'\gamma, \qquad V_2 = vc_2 + v'\gamma$$

ein, so geht die Gleichung (2) nicht immer in die Abegg-Bosesche Gleichung (1) über (worauf Herr Prof. Planck in liebenswürdiger Weise Herrn Prof. Abegg brieflich aufmerksam machte), sondern nur für:

$$c_1 = c_2,\ \gamma = 0,\ \gamma = \infty \text{ und } v = v'.$$

In allen anderen Fällen weisen die beiden Gleichungen erhebliche Differenzen auf.

Im folgenden soll zu zeigen versucht werden, dass für den hier vorliegenden Fall $\gamma =$ Konst. die Gleichung (1) richtig ist, während die Anwendung von (2) für diesen Spezialfall nicht gestattet ist.

Zu diesem Zwecke soll die Gleichung (1) zunächst noch auf einem etwas anderen, rein thermodynamischen Wege nach dem Vorgange von Jahn[1]) abgeleitet werden.

Betrachten wir eine cylindrische Flüssigkeitssäule, deren Axe mit der X-Axe parallel ist, und die aus einer verdünnten Lösung der Elektrolyte KA und KA' besteht. Die Ionenkonzentration von KA sei c, eine stetige Funktion von x, während die Ionenkonzentration von KA', γ in der ganzen Säule konstant sei. Ist F die freie Energie einer gelösten Molekel, dann wirkt bei der Diffusion von Orten grösserer freier Energie zu solchen von geringerer auf jede Molekel die treibende Kraft $-\frac{dF}{dx}$. Nun ist, wenn u die Energie und s die Entropie einer Molekel bedeuten: $F = u - T.s,$

und nach Planck[2]): $s = \sigma - R \ln C.$

σ ist eine nur von Temperatur und Druck abhängige Konstante, R die Gaskonstante, C die Konzentration der gelösten Molekel. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, dass die Anzahl der gelösten Molekeln klein gegen die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels ist, und dass bei einem durch Veränderung des Druckes und der Temperatur theoretisch immer zu verwirklichenden Übergange der Lösung in den Gaszustand sich die Anzahl der gelösten Molekeln nicht ändert, d. h. die Gültigkeit der van't Hoffschen Gesetze für verdünnte Lösungen. Danach ergiebt sich die freie Energie:

$$F = u - T(\sigma - R \ln C)$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 1.

[2]) Thermodynamik S. 210 ff.

und die treibende Kraft:

$$-\frac{dF}{dx} = -\frac{RT}{C}\cdot\frac{dC}{dx}.$$

Die Anzahl der durch diese Kraft in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebenen Kationen K ist also:

$$N_K' = -u(c+\gamma)\frac{dF}{dx} = -RTu\frac{d(c+\gamma)}{dx} = -RTu\frac{dc}{dx},$$

der Anionen A: $N_A' = -vc\frac{dF}{dx} = -RTv\frac{dc}{dx}$,

der Anionen A': $N_{A'}' = -v'\gamma\frac{dF}{dx} = 0.$

der nicht dissociierten Molekeln KA:

$$N = -wc_0\frac{dF}{dx} = -RTw\frac{dc_0}{dx},$$

wenn c_0 die Konzentration der nichtgespaltenen Molekeln und w ihre Beweglichkeit bedeuten.

Beträgt ferner das Potential der gesamten freien Elektrizität dieser Lösung φ, so werden die freien Ionen durch das Potentialgefälle $-\frac{d\varphi}{dx}$ getrieben, und zwar beträgt die Anzahl der in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebenen Kationen K:

$$N_K'' = -u\varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

der Anionen A: $N_A'' = +v\varepsilon c\frac{d\varphi}{dx}$,

der Anionen A': $N_A' = +v'\varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx}$.

Die Gesamtheit der in der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passierenden Kationen ist also:

$$N_K = -RTu\frac{dc}{dx} - \varepsilon u(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

die Gesamtheit der Anionen:

$$N_A = -RTv\frac{dc}{dx} + \varepsilon(vc+v'\gamma)\frac{d\varphi}{dx},$$

die Gesamtheit der ungespaltenen Molekeln:

$$N = -wRT\frac{dc_0}{dx}.$$

Bei der elektrolytischen Stromleitung transportiert jedes Anion die Elektrizitätsmenge $-\varepsilon$, jedes Kation die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$, während die

undissociierten Molekeln sich an derselben nicht beteiligen. Die Stromdichte ergiebt sich also zu:

$$J = -\varepsilon RT(u-v)\frac{dc}{dx} - \varepsilon^2[vc + v'\gamma + u(c+\gamma)]\frac{d\varphi}{dx},$$

und für den stromlosen Zustand $J = 0$:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{(u-v)\frac{dc}{dx}}{c(u+v)+\gamma(u+v')}. \tag{3}$$

Diese Gleichung kann auch aus der von Planck[1]) für den allgemeinen Fall beliebig vieler Elektrolyte beliebiger Konzentrationen abgeleiteten Differentialgleichung:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{d\frac{(U-V)}{dx}}{U+V}.$$

durch Einsetzen der Bedingungen:

$$U = u(c+\gamma), \qquad V = vc + v'\gamma$$

(vgl. Seite 9) erhalten werden, ebenso aus der von ihm ebenfalls auf energetischem Wege[2]) abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\cdot\frac{\pm v'\frac{dc'}{dx} \pm v''\frac{dc''}{dx} \pm \cdots}{a'v'c' + a''v''c'' + \cdots},$$

wo $c' \ldots$ die einzelnen Ionenkonzentrationen, $a' \ldots$ ihre Wertigkeiten und $v' \ldots$ ihre Beweglichkeiten bedeuten.

Die Integration der Gleichung (3)[3]), die uns die Grösse der zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2 herrschenden Potentialdifferenz angeben würde, ist jedoch nicht möglich, wenn wir nicht eine Flüssigkeitssäule von stetig veränderlicher Konzentration, sondern zwei sich berührende homogene Lösungen von verschiedener Konzentration haben; denn an der Berührungsstelle macht die Funktion c einen Sprung, und der Differentialquotient $\frac{dc}{dx}$ verliert seine Bedeutung. Es wird sich jedoch an der Berührungsstelle eine Grenzschicht von, wenn auch kleiner, so doch endlicher Dicke δ bilden, in welcher das Konzentrationsgefälle stetig ist. Was für eine Funktion von x nun c in dieser Grenzschicht sein wird, kann man aus Gleichung (3) nicht erkennen. Man kommt daher mit der aus den thermodynamischen Grundgleichungen abgeleiteten

[1]) Wied. Ann. **39**, 178. [2]) Wied. Ann. **44**, 405.
[3]) Vergl. Planck, Wied. Ann. **40**, 562ff.; **44**, 407.

Gleichung (3) nicht aus, sondern muss zur Lösung der Aufgabe auf die allgemeinen Bewegungsgleichungen bei der Diffusion zurückgreifen, um den stationären Zustand zu erkennen, der sich in der Grenzschicht einstellen wird.

Es ist[1]) die Diffusionsgeschwindigkeit einer positiven Ionenart in bekannter Bezeichnungsweise:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= +uR\frac{d^2C}{dx^2}+u\varepsilon d\,\frac{\left(C\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right)}{dx}, \\ \text{und die einer negativen Ionenart:} \\ \frac{dC}{dt} &= +vR\frac{d^2C}{dx^2}-v\varepsilon d\,\frac{\left(C\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right)}{dx}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Da die räumlichen Differentialquotienten in der Grenzschicht anfänglich sehr gross sind, so müssen es auch die zeitlichen sein. Dieser Zustand wird sich aber rasch ändern, und die Potentialdifferenz wird erst einen konstanten, der Messung zugänglichen Wert haben, wenn die zeitlichen Differentialquotienten gegen die räumlichen verschwinden, d. h. wenn die rechten Seiten der Gleichungen (4) gleich 0 werden. Wir erhalten also in unserem Falle für die Kationen K:

$$R\frac{d^2(c+\gamma)}{dx^2}+\varepsilon\frac{d\left[(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx}=0,$$

für die Anionen A:

$$R\frac{d^2c}{dx^2}-\varepsilon\frac{d\left[c\cdot\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx}=0,$$

für die Anionen A':

$$R\frac{d^2\gamma}{dx^2}-\varepsilon\frac{d\left[\gamma\frac{d\varphi}{dx}\right]}{dx}=0,$$

und nach Integration:

a. $$R\frac{d(c+\gamma)}{dx}+\varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx}=R\frac{dc}{dx}+\varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx}=A,$$

b. $$R\frac{dc}{dx}-\varepsilon c\frac{d\varphi}{dx}=B',$$

c. $$R\frac{d\gamma}{dx}-\varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx}=-\varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx}=B''.$$

A, B', B'' sind Integrationskonstanten.

[1]) Planck, loc. cit.

Durch Addition dieser drei Gleichungen ergiebt sich:

$$2R\frac{dc}{dx} = A + B' + B'' = A + B,$$

wenn:

$$B = B' + B''$$

ist, und nach nochmaliger Integration:

$$2Rc = (A + B)x + \text{konst.}$$

Die Konzentration des Anions A ist also im stationären Zustande der Grenzschicht eine lineare Funktion von x.

Die Konzentration von A an den Enden der Grenzschicht sei c_1 und c_2. Zählen wir x von dem einen Ende der Grenzschicht an, so ist

$$2R(c_1 - c_2) = \int_0^{\delta} (A + B)\,dx = (A + B)\,\delta.$$

Ferner ist konst. $= 2Rc_2$, mithin:

$$c = \frac{c_1 - c_2}{\delta} \cdot x + c_2.$$

Setzen wir diesen Wert von c in die Differentialgleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\frac{RT}{\varepsilon}(u - v)\cdot\frac{c_1 - c_2}{\delta}}{\left(\frac{(c_1 - c_2)}{\delta}\cdot x + c_2\right)(u + v) + \gamma(u + v')}$$

und durch Integration zwischen 0 und δ:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{RT}{\varepsilon}(u - v)\frac{(c_1 - c_2)}{\delta}\int_0^{\delta}\frac{dx}{\left(\frac{(c_1 - c_2)}{\delta}x + c_2\right)(u + v) + \gamma(u + v')}$$

$$= -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{u - v}{u + v}\ln\frac{c_1(u + v) + \gamma(u + v')}{c_2(u + v) + \gamma(u + v')}.$$

Diese Gleichung ist mit der von Abegg und Bose (loc. cit.) abgeleiteten identisch. Die Anwendung der allgemein gültigen Planckschen Gleichung (2) auf den speziellen Fall $\gamma =$ konst. ist nicht statthaft, da dieselbe unter der Voraussetzung, dass sämtliche Konzentrationen mit der Raumkoordinate veränderlich sind, durch Integration gewonnen ist. Das Konstantsetzen der Veränderlichen nach der Integration führt in diesem Falle zu einem anderen Resultate wie das Einsetzen in die Differentialgleichung mit nachheriger Integration, welch letztere Operation unter allen Umständen richtig ist.

Ist nämlich γ variabel, so wird, wie eine einfache Überlegung zeigt,

$c + \gamma$ ebenfalls in der Grenzschicht eine lineare Funktion von x sein der Nenner der rechten Seite der Differentialgleichung (3) wird es aber nicht immer sein, sonhern nur für einzelne Fälle, z. B. $v = v'$, für die, wie oben erwähnt, die allgemeine Gleichung (2) in die Gleichung (1) übergeht. Ist aber dieser Nenner nicht linear, so wird die Integration zu einer komplizierten Funktion führen, die durch nachträgliches Einsetzen von $\gamma =$ konst. nicht notwendig in die Gleichung (1) übergehen muss[1]) Der innere Grund dafür, dass für $v = v'$ die allgemeine Gleichung (2) zur Gleichung (1) führt, besteht wohl darin, dass die Elektrolyte KA und KA', wenn ihre Ionenbeweglichkeiten gleich sind, nur als ein einziger Elektrolyt aufzufassen sind, dessen Konzentration zwischen den Zahlenwerten $c_1 + \gamma$ und $c_2 + \gamma$ variiert. Denn die Verschiedenheit der beiden Elektrolyte in elektrischer Beziehung besteht nur in der verschiedenen Beweglichkeit ihrer Ionen. Für den Fall eines einzigen Elektrolyten geht aber Gleichung (1) wie Gleichung (2) in die bekannte Nernstsche Gleichung:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

über.

Eine experimentelle Prüfung der Planckschen Gleichung (2) für den speziellen Fall zweier gleichioniger Elektrolyte, von denen der eine eine konstante Konzentration besitzt, ist zur Zeit noch nicht möglich, da wir die Grössen U_1, U_2, V_1, V_2 nicht kennen. Wir besitzen nämlich noch keine Methode, die Ionenkonzentration eines Gemisches zweier Elektrolyte zu bestimmen. Dagegen können wir Gleichung (1) experimentell prüfen, da wir alle in ihr auftretenden Grössen messen können. Der Quotient $\frac{c_1(u+v)+\gamma(u+v')}{c_2(u+v)+\gamma(u+v')}$ ist nämlich gleich dem Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$, da sich nach der Theorie von Kohlrausch das Leitvermögen eines Gemisches additiv aus dem der einzelnen Komponenten zusammensetzt[2]). In welchem Masse dasselbe gemessen wird, ist gleichgültig, da ja nur das Verhältnis in die Formel eintritt, und in diesem der Proportionalitätsfaktor herausfällt.

Aber auch die Prüfung der Gleichung (1) stösst auf Schwierigkeiten, da die an der Berührungsstelle zweier Lösungen auftretende Potentialdifferenz für sich allein der Messung nicht zugänglich ist. Die Elektroden, die die Verbindung des metallischen Stromkreises mit dem flüs-

[1]) Vergl. z. B. Stolz, Grundzüge der Differential- und Integralrechn. **1**, 440 ff.
[2]) Vergl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, S. 361.

sigen herstellen, weisen ja selbst Potentialdifferenzen mit den sie berührenden Lösungen auf, so dass nur die Summe von mindestens drei Potentialsprüngen, der beiden an den Elektroden und dem an der Berührungsstelle der Lösungen, direkt gemessen werden kann.

Um die Grösse des letzteren kennen zu lernen, stehen zwei Wege offen. Erstens nämlich kann man einerseits die oben beschriebene Summe messen, andererseits die an der Berührung der Elektroden mit der Lösung auftretenden Potentialsprünge einzeln durch Vergleichung mit einer Normalelektrode und so die gesuchte E. K. durch Subtraktion berechnen. Zweitens aber kann man eine solche Kombination von Konzentrationsketten herstellen, dass sich sämtliche Potentialsprünge mit Ausnahme der gesuchten zu 0 addieren. Dieser letztere Weg wurde zur Prüfung der Gleichung (1) eingeschlagen.

Eine solche Kombination ist z. B.:

$$AgAgCl \overset{\pi_1}{\Big\|} \begin{matrix} KCl = c_1 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_2}{\Big\|} \begin{matrix} KCl = c_2 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_3}{\Big\|} AgClAg$$

$$AgAgCl \overset{\pi_4}{\Big\|} \begin{matrix} LiCl = c_2 \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_5}{\Big\|} \begin{matrix} LiCl = c_1 \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \overset{\pi_6}{\Big\|} AgClAg.$$

Die gesamte elektromotorische Kraft dieser Kette setzt sich additiv aus 6, durch die Ziffern 1 bis 6 bezeichneten Potentialsprüngen zusammen, deren Grösse sich nach der Nernstschen Theorie einzeln berechnen lässt. Es sei P die Lösungstension einer Silber-Chlorsilberelektrode in der Lösung eines Chlorids. Diese Grösse ist nur abhängig von der Beschaffenheit der Elektrode und des Lösungsmittels, also unabhängig von der Natur und der Konzentration aller in Lösung befindlichen Ionen. Dann ist in der Nernstschen Bezeichnungsweise:

$$\pi_1 = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_K - v_{Cl}}{u_K + v_{Cl}} \ln \frac{c_1 (u_K + v_{Cl}) + \gamma (u_K + v_{NO_3})}{c_2 (u_K + v_{Cl}) + \gamma (u_K + v_{NO_3})},$$

$$\pi_3 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2},$$

$$\pi_4 = -\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_2},$$

$$\pi_5 = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}} \ln \frac{c_1 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})},$$

$$\pi_6 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P}{c_1},$$

und: $$\Pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_5 + \pi_6.$$

Es ist: $$\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0.$$

Ferner ist π_2 sehr klein, da das Kaliumion und das Chlorion fast gleich schnell wandern, also die Differenz $u_K - v_{Cl}$ sehr nahe gleich 0 wird. Mithin ist die gemessene Potentialdifferenz:

$$\Pi = \pi_5 = -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}} \ln \frac{c_1 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2 (u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma (u_{Li} + v_{NO_3})}$$

$$= -\frac{RT}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2},$$

wenn $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der Lösungen ($LiCl$ c_1, $LiNO_3$ γ), und ($LiCl$ c_2, $LiNO_3$ γ) bezeichnen.

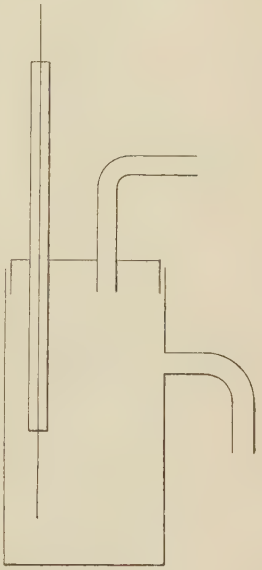
Da sich zur Herstellung von Konzentrationsketten umkehrbare Elektroden zweiter Art (Metall, bedeckt mit einem seiner schwer löslichen Salze als Depolarisator) am besten eignen, so wurden zur Herstellung der Flüssigkeitskette zwei Salze mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen, z. B. $LiCl$ und $LiNO_3$ gewählt.

Die Verifizierung der obigen Kette erfordert die Herstellung von je zwei Lösungen von KCl-KNO_3 und $LiCl$-$LiNO_3$ von ganz gleichen Chlorionenkonzentrationen c_1, resp. c_2.

Dies ist in absoluter Exaktheit nicht möglich, da wir ja, wie schon oben erwähnt, die Ionenkonzentrationen eines Gemisches nicht kennen. Doch können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese Salze bei gleichen chemischen Gesamtkonzentrationen auch gleich dissociiert sind, oder wenigstens, dass das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden verschiedenen KCl-KNO_3-Lösungen dasselbe ist, wie in den entsprechenden Lösungen von $LiCl$-$LiNO_3$, d. h. dass der Dissociationsgrad des $LiCl$ durch den Zusatz des ihm ganz ähnlichen Salzes $LiNO_3$ ebenso verändert wird, wie der des KCl durch den gleichen Zusatz von KNO_3. Denn schon die Gleichheit der Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ bei den Kalium- und Lithiumlösungen bedingt das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$. Die absolute Grösse der Ionenkonzentrationen ist ja gleichgültig, da die Prüfung der Gleichung nur die Kenntnis der Leitfähigkeiten verlangt.

Methode und Apparate.

Zur Messung der E. K. der Konzentrationsketten bediente ich mich der Poggendorffschen Kompensationsmethode; als Vergleichselement diente ein Akkumulator von grosser Kapazität, dessen E. K. durch Vergleichung mit einem von der technischen Reichsanstalt geaichten Clarkelemente von Zeit zu Zeit gemessen wurde. Dieselbe änderte sich im Laufe von Wochen nur um wenige Zehntausendstel Volt. Als Nullinstrument benutzte ich ein D'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer von Edelmann, das an einem in der Mauer eingegipsten Träger möglichst stabil aufgehängt war. Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr und Skala.



Bei der Anordnung und Zusammensetzung der Konzentrationsketten folgte ich, abgesehen von einigen Veränderungen, im wesentlichen den Ratschlägen von Jahn[1]). Die Elektrodengefässe, deren Form aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist, waren aus dunkelbraunem Glase, um die Chlorsilberelektroden vor dem zersetzenden Einflusse des Lichtes zu schützen. Die Silberdrahtelektroden wurden in die sie führenden Glasröhrchen mit Schmelzglas eingeschmolzen. Da sich aber herausstellte, dass trotzdem die die Elektrode umspülende Lösung sich allmählich in dem Glasröhrchen hinaufzog, dass sich also an der Schmelzstelle zwischen Metall und Glas noch feine kapillare Öffnungen befanden, so wurde die Schmelzstelle von aussen mit Asphaltlack überzogen, der nach längerem Trocknen absolut wasserdicht ist. Ausserdem wurden die Röhrchen mit Paraffin ausgegossen. Die Silberdrähte wurden nach den Vorschriften von Jahn (loc. cit.) elektrolytisch chloriert.

Ein mit der Lösung gefülltes Elektrodengefäss wurde in einen mit derselben Lösung gefüllten kleinen Glastrog gesetzt, der mit einem ebenso, aber mit der betreffenden anderen Lösung gefüllten Glastrog durch einen U-förmigen Heber verbunden war. Die Heber waren mit einer beliebig verdünnten Lösung des betreffenden Elektrolyten in Gelatine gefüllt. Ein Versuch zeigte, dass die E. K. des Elements von der Konzentration dieser Gelatinelösung unabhängig war. Die Summe

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33,** 554 (1900).

der beiden an den Berührungsstellen der Gelatinelösung mit den wässerigen Lösungen auftretenden Potentialdifferenzen ist gleich derjenigen, die bei der unmittelbaren Berührung derselben entstehen würde. Das Arbeiten mit diesen Gelatinehebern ist sauber und bequem.

Die Konzentrationselemente standen in einem Luftbade, das sich in einem Thermostaten von 18° befand. Als Luftbad benutzte ich einen kubischen Messingkasten, dessen Kante ca. 15 cm lang war. In der Mitte des Deckels befand sich ein Schornstein, der aus dem Wasser des Thermostaten hervorragte, und durch den die an die Silberdrähte ausserhalb der Elektrodengefässe angeschmolzenen isolierten kupfernen Zuleitungsdrähte geführt wurden. Der Deckel des Luftbades ruhte auf dem ca. 1 cm breiten, horizontal umgebogenen Rande des Messingkastens, auf dem, um einen luft- und wasserdichten Verschluss zu ermöglichen, ein feiner Gummischlauch mit Paragummilösung festgeklebt war. Der Deckel wurde, ehe das Luftbad in den Thermostaten gesetzt wurde, mit 8 Messingklammern auf diesem Rande festgeschraubt. Das Innere des Luftbades war behufs vollständiger Isolation mit Paraffin ausgegossen.

Die Elektrodengefässe wurden immer am Abend gefüllt, damit sich die Lösung mit den Elektroden über Nacht ins Gleichgewicht setzen, d. h. mit $AgCl$ sättigen konnte. Die Heber wurden erst kurz vor der Messung und dem Verschliessen des Luftbades eingesetzt. Aus praktischen Gründen wurde nicht die E. K. der ganzen oben beschriebenen Kette auf einmal gemessen, sondern erst die Kette:

$$AgAgCl \left| \begin{matrix} KCl \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \right. \overset{\pi_1}{=} c_1 \left\| \begin{matrix} KCl \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \right. \overset{\pi_2}{=} c_2 \left\| \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right. \overset{\pi_3}{} AgClAg$$

und dann die Kette:

$$AgAgCl \left\| \begin{matrix} LiCl \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \right. \overset{\pi_6}{=} c_1 \left\| \begin{matrix} LiCl \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \right. \overset{\pi_5}{=} c_2 \left| \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right. \overset{\pi_4}{} AgClAg$$

und die gesuchte E. K. II durch Subtraktion gefunden. Der Grund hierfür bestand darin, dass dann im Luftbade mehrere Elemente (3) Platz hatten und infolgedessen drei Messungen gleichzeitig vorgenommen werden konnten. Die E. K. jedes Elementes wurde mit zwei verschiedenen Widerständen eines grossen, die Widerstände von 0·1 bis 4000 Ohm enthaltenen Präzisionsrheostaten von Hartmann & Braun kompensiert und diese Messungen während des Vormittags in Zwischenräumen von $^1/_2$ Stunde drei- bis viermal wiederholt. Meist waren die Elemente bis auf ein bis zwei Zehntausendstel Volt, oft auf Hunderttausendstel Volt konstant, z. B. die Kette.

0·02-norm. KCl ‖ 0·002-norm. KCl	0·05568 Volt
0·04-norm. KNO_3 = 0·04-norm. KNO_3	0·05580
nach $^1/_2$ Stunde	0·05598
	0·05601
nach $^1/_2$ Stunde	0·05588 Volt
	0·05585
Mittel	0·05587 Volt

oder:

0·02-norm. $LiCl$ | 0·002-norm. $LiCl$	0·05319 Volt
0·02-norm. $LiNO_3$ = 0·02-norm. $LiNO_3$	0·05331
nach $^1/_2$ Stunde	0·05326
	0·05322
Mittel	0·05324 Volt.

Doch nicht immer waren die Elemente so konstant; zeigten sie grössere Schwankungen, so wurden mehr Messungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen. Änderte sich die E. K. um mehr als ein Millivolt, so wurden die Zahlen verworfen und nicht in die nachfolgenden Tabellen aufgenommen. Die Elemente zeigten dann häufig Werte, die um einige Millivolt kleiner als die zu erwartenden oder schon vorher mit anderen Elektroden gefundenen waren. Die Ursache davon war wahrscheinlich eine trotz des dunklen Glases der Elektrodengefässe durch den Einfluss des Lichtes eingetretene teilweise Reduktion der Chlorsilberelektroden. In diesem Falle mussten die Elektroden neu chloriert werden. Dasselbe Elektrodenpaar konnte nie länger als höchstens zwei Wochen gebraucht werden, ohne dass eine neue Formierung notwendig wurde. Aus diesen Gründen ist das Arbeiten mit Chlorsilberelektroden sehr langwierig und nicht ohne Schwierigkeiten.

Jedes der in den folgenden Tabellen enthaltenen Potentiale ist mit verschiedenen Elektroden gemessen und stellt den Mittelwert aus vier bis acht Einzelmessungen nach der oben beschriebenen Methode dar. Es wurde immer eine 0·002-norm. Lösung des Chlorids gegen eine 0·04-, 0·02- und 0·01-norm. Lösung geschaltet und die E. K. der so entstehenden Flüssigkeitskette gemessen. Die in jeder solchen Kette konstante Konzentration des Nitrats betrug 0·005-, 0·01-, 0·02- und 0·04-normal.

Die spezifischen Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm angegeben; sie wurden nach der bekannten Kohlrauschschen Wechselstrommethode mit einer Wheatstoneschen Brücke und Telephon mittels Tauchelektroden ebenfalls in Thermostaten bei 18° gemessen. Da die Zimmertemperatur häufig höher war, musste mit Eiswasser gekühlt werden.

Messungen.

1. Kaliumchlorid-Kaliumnitrat.

Die Ketten hatten, wie oben angegeben, die Form:

$$AgAgCl \left| \begin{matrix} KCl = c_1 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} KCl = c_2 \\ KNO_3 = \gamma \end{matrix} \right| AgClAg.$$

Die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0·1-normalen, aus reinen Kahlbaumschen Präparaten hergestellten Lösungen zubereitet.

Die wahren Ionenkonzentrationen c_1, c_2, γ sind unbekannt. Es können nur die chemischen Gesamtkonzentrationen c_{01}, c_{02}, γ_0 angegeben werden. Die elektromotorischen Kräfte sind in Volts gemessen.

I. c_{01} = 0·01-norm. c_{02} = 0·002-norm.

γ_0	π	
0·005	0·0392	Volt
	0·0395	„
	0·0389	„
	Mittel 0·0392	„
0·01	0·0401	„
	0·0402	„
	0·0400	„
	Mittel 0·0401	„
0·02	0·0392	„
	0·0390	„
	Mittel 0·0391	„
0·04	0·0393	„
	0·0392	„
	0·0389	„
	0·0393	„
	Mittel 0·0392	Volt.

II. c_{01} = 0·02-norm. c_{02} = 0·002-norm.

0·005	0·0546	Volt
	0·0541	„
	0·0545	„
	Mittel 0·0544	„
0·01	0·0572	„
	0·0575	„
	0·0573	„
	Mittel 0·0573	„
0·02	0·0569	„
	0·0572	„
	0·0565	„
	0·0564	„
	Mittel 0·0567	Volt.

γ_0	π
0·04	0·0559 Volt
	0·0559 „
	0·0559 „
	Mittel 0·0559 Volt

III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

0·005	0·0712 Volt
	0·0715 „
	0·0710 „
	0·0710 „
	Mittel 0·0712 „
0·01	0·0728 „
	0·0723 „
	0·0725 „
	0·0719 „
	Mittel 0·0724 „
0·02	0·0721 „
	0·0726 „
	0·0722 „
	0·0722 „
	Mittel 0·0723 „
0·04	0·0726 „
	0·0721 „
	0·0728 „
	0·0724 „
	0·0725 „

Die Werte für die einzelnen Ketten mit gleichen *KCl*-Konzentrationen und verschiedenen KNO_3-Zusätzen differieren um einige Millivolt. Die Ursache hiervon ist nicht die Abhängigkeit der an der Berührungsstelle der Lösungen auftretenden Potentialdifferenz von der Konzentration dieses Zusatzes, da dieselbe im Durchschnitt nur ca. 0·0001 Volt beträgt, also die Versuchsfehler nicht übersteigt, sondern vielmehr die nach dem Massenwirkungsgesetz wegen des gleichionigen Zusatzes zu erwartende Veränderung der Chlorionenkonzentrationen an den Elektroden. Naturgemäss muss z. B. der Dissociationsgrad einer 0·002-norm. *KCl*-Lösung durch den Zusatz von 0·04-norm. KNO_3 in anderer Weise verändert werden als der der 0·04-norm. *KCl*-Lösung.

2. Lithiumchlorid-Lithiumnitrat.

Die Anordnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei den Kaliumsalzlösungen. Die Lösungen wurden ebenfalls durch Verdünnen von 0·1-norm. Lösungen hergestellt. Eine genau 0·1-norm. Lösung von

LiCl wurde durch Neutralisieren einer abgewogenen Menge Kahlbaumschen Li_2CO_3 mit dem entsprechenden Volum *HCl* von bekanntem Titer erhalten. Die Lithiumnitratlösung wurde durch Auflösen einer abgewogenen Menge reinen Kahlbaumschen, 2·5 Mol. Krystallwasser enthaltenden Präparates hergestellt.

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0	π
0·005	0·0344 Volt
	0·0338 „
	0·0341 „
	Mittel 0·0341 „
0·01	0·0361 „
	0·0363 „
	Mittel 0·0362 „
0·02	0·0372 „
	0·0370 „
	Mittel 0·0371 „
0·04	0·0367 „
	0·0366 „
	0·0371 „
	Mittel 0·0368 „

II. $c_{01} = 0{\cdot}02$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

0·005	0·0465 „
	0·0467 „
	0·0466 „
	Mittel 0·0466 „
0·01	0·0509 Volt
	0·0514 „
	0·0508 „
	Mittel 0·0510 „
0·02	0·0532 „
	0·0534 „
	Mittel 0·0533 „
0·04	0·0534 „
	0·0527 „
	0·0531 „
	Mittel 0·0531 „

III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

0·005	0·0584 „
	0·0588 „
	0·0581 „
	Mittel 0·0584 „

γ_0	π
0·01	0·0628 Volt
	0·0628 „
	0·0626 „
	0·0628 „
	Mittel 0·0628 „
0·02	0·0654 „
	0·0658 „
	Mittel 0·0656 „
0·04	0·0682 „
	0·0679 „
	0·0684 „
	Mittel 0·0682 Volt

Zur Prüfung der Gleichung (1) muss man die Werte der Tabelle 2 von den entsprechenden der Tabelle 1 abziehen. Man erhält dann für die an der Berührungsstelle der Lösungen $\begin{matrix} LiCl = c_1 \\ LiNO_3 = \gamma \end{matrix} \Big| \begin{matrix} LiCl = c_2 \\ = LiNO_3 \end{matrix}$ auftretende Potentialdifferenz folgende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Zur Berechnung dienten die Werte R (die sog. elektrolytische Gaskonstante):

$$= 0{\cdot}860 \,.\, 13^{-4},$$

$$T = 291,$$

$$\frac{u - v}{u + v} = 0{\cdot}28\ ^1).$$

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0392 Volt
0·005	$\frac{148{\cdot}10^{-5}}{72{\cdot}2{\cdot}10^{-5}}$	0·0050	— 0·0341 „ 0·0051 „
			0·0401 „
0·01	$\frac{191{\cdot}10^{-5}}{116{\cdot}10^{-5}}$	0·0035	— 0·0362 „ 0·0039 „
			0·0391 „
0·02	$\frac{283{\cdot}10^{-5}}{209{\cdot}10^{-5}}$	0·0021	— 0·0371 „ 0·0020 „
			0·0392 „
0·04*	$\frac{457{\cdot}10^{-5}}{390{\cdot}10^{-5}}$	0·0011	— 0·0368 „ 0·0024 Volt

II. $c_{01} = 0{\cdot}02$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

			0·0544 Volt
0·005	$\frac{238{\cdot}10^{-5}}{72{\cdot}2{\cdot}10^{-5}}$	0·0084	— 0·0466 „ 0·0078 „

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 201.

%	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0573 Volt
0·01	$\frac{281.10^{-5}}{116.10^{-5}}$	0·0064	— 0·0512 „ 0·0061 „
			0·0567 „
0·02	$\frac{383.10^{-5}}{209.10^{-5}}$	0·0042	— 0·0533 „ 0·0034 „
			0·0559 „
0·04	$\frac{542.10^{-5}}{390.10^{-5}}$	0·0023	— 0·0531 „ 0·0028 Volt

III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

			0·0712 Volt
0·005	$\frac{425.10^{-5}}{72{\cdot}2.10^{-5}}$	0·0124	— 0·0584 „ 0·0128 „
			0·0724 „
0·01	$\frac{456.10^{-5}}{116.10^{-5}}$	0·0096	— 0·0628 „ 0·0096 „
			0·0723 „
0·02	$\frac{546.10^{-5}}{209.10^{-5}}$	0·0067	— 0·0656 „ 0·0067 „
			0·0725 „
0·04	$\frac{715.10^{-5}}{390.10^{-5}}$	0·0042	— 0·0682 „ 0·0043 Volt

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist vollkommen befriedigend, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, dass sich bei der Subtraktion zweier Potentialdifferenzen die Versuchsfehler jeder einzelnen Messung verdoppeln können. Die Differenzen betragen nur wenige Zehntausendstel Volt und sind bald positiv, bald negativ, ein Beweis dafür, dass die Abweichungen nur durch die nicht ganz zu vermeidenden Beobachtungsfehler und nicht durch Unrichtigkeit der Gleichung (1) verursacht sind. Nur in dem einen mit einem * versehenen Falle beträgt die Abweichung über ein Millivolt, nämlich bei der Kette:

0·01-norm. $LiCl$ ‖ 0·002-norm. $LiCl$
0·04-norm. $LiNO_3$ = 0·04-norm. $LiNO_3$

Diese Abweichung scheint, wie auch aus späteren Messungen hervorgeht, kein Zufall zu sein, da für diesen Fall des konzentriertesten Nitratzusatzes zu den verdünntesten Chloridlösungen die zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft notwendigen Voraussetzungen nicht exakt zutreffen. Damit die Summe der Potentialdifferenzen $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_c$ (S. 16) verschwindet, muss das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen

in der Kalium- und Lithiumkette dasselbe sein. Zur Erklärung der Thatsache, dass die Potentialdifferenz $+\pi_5$ zu gross gefunden wurde, kann man annehmen, dass:

$$\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 > 0,$$

oder:

$$\pi_1 + \pi_3 > -(\pi_4 + \pi_6)$$

ist. Es müsste also das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den Kaliumlösungen grösser sein als in den entsprechenden Lithiumlösungen. Da die Elektrolyte sich in den verdünnteren Lösungen mehr und mehr dem Zustande vollkommener Dissociation nähern, so wird diese Verschiedenheit des Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ durch die Verschiedenheit der Ionenkonzentrationen c_1 in den 0·01-norm. Lösungen bedingt, und zwar muss c_1 in der Chlorkaliumlösung grösser sein als in der Chlorlithiumlösung. Wir sehen also, dass der Dissociationsgrad einer 0·01-norm. *LiCl*-Lösung durch den verhältnismässig konzentrierten Zusatz von 0·04-norm. $LiNO_3$ stärker herabgedrückt wird, als es in den entsprechenden Kaliumlösungen der Fall ist, eine Erscheinung, die mit der durch viele andere Thatsachen gestützten Anschauung in Einklang steht[1]), dass das Lithium eine viel schwächere Tendenz hat, in den Ionenzustand überzugehen, als das Kalium.

3. Salzsäure-Salpetersäure.

Zur weiteren Prüfung der Gleichung (1) wurden Konzentrationsketten von der Form:

$$AgAgCl \left\| \begin{matrix} HCl = c_1 \\ HNO_3 = \gamma \end{matrix} \right\| \begin{matrix} HCl = c_2 \\ HNO_3 = \gamma \end{matrix} \left\| AgClAg \right.$$

ganz in derselben Anordnung wie die Kalium- und Lithiumketten gemessen. Die Lösungen wurden ebenfalls durch Verdünnen von 0·1-norm. Säuren hergestellt.

I. c_{01} = 0·01-norm. c_{02} = 0·002-norm.

γ_0	π
0·005	0·0512 Volt
	0·0512 „
	0·0513 „
	Mittel 0·0512 „
0·01	0·0480 „
	0·0479 „
	0·0480 „
	Mittel 0·0480 „

[1]) Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453.

γ_0	π
0·02	0·0445 Volt
	0·0443 „
	0·0447 „
	Mittel 0·0445 „
0·04	0·0428 „
	0·0433 „
	0·0430 „
	Mittel 0·0430 Volt

II. c_{01} = 0·02-norm. c_{02} = 0·002-norm.

0·005	0·0754 Volt
	0·0750 „
	0·0753 „
	0·0754 „
	Mittel 0·0753 „
0·01	0·0706 „
	0·0710 „
	0·0711 „
	0·0709 „
	Mittel 0·0709 „
0·02	0·0657 „
	0·0659 „
	0·0657 „
	Mittel 0·0658 „
0·04	0·0627 „
	0·0620 „
	0·0627 „
	Mittel 0·0625 Volt

III. c_{01} = 0·04-norm. c_{02} = 0·002-norm.

0·005	0·1007 Volt
	0·1008 „
	0·1010 „
	Mittel 0·1008 „
0·01	0·0952 „
	0·0954 „
	0·0947 „
	Mittel 0·0951 „
0·02	0·0880 „
	0·0886 „
	0·0879 „
	Mittel 0·0882 „
0·04	0·0824 „
	0·0822 „
	0·0824 „
	Mittel 0·0823 Volt

Da in der Salzsäure die Beweglichkeit des Kations H grösser ist als die des Anions Cl, so hat die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen $HCl = c_1$, $HNO_3 = \gamma$ und $HCl = c_2$, $HNO_3 = \gamma$ auftretende Potentialdifferenz das entgegengesetzte Vorzeichen wie die an der Berührungsstelle der entsprechenden Lithiumlösungen auftretende; um ihre Grösse zu erhalten, müssen wir daher die in Tabelle 1 für Kaliumketten gefundenen elektromotorischen Kräfte von denen in Tabelle 3 zusammengestellten abziehen. Zur Berechnung wurde der Wert $\frac{u-v}{u+v} = 0{\cdot}652$ benutzt[1]). Wir erhalten dann in derselben Bezeichnungsweise wie oben:

I. $c_{01} = 0{\cdot}01$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}02$-norm.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π gef.
			0·0512 Volt
0·005	$\frac{542.10^{-5}}{211.10^{-5}}$	0·0120	$-0{\cdot}0392$ „ 0·0120 „
			0·0480 „
0·01	$\frac{732.10^{-5}}{437.10^{-5}}$	0·0084	$-0{\cdot}0401$ „ 0·0079 „
			0·0445 „
0·02	$\frac{107.10^{-4}}{78{\cdot}7.10^{-4}}$	0·0050	$-0{\cdot}0391$ „ 0·0054 „
			0·0430 „
0·04*	$\frac{175.10^{-4}}{148{\cdot}10^{-4}}$	0·0027	$-0{\cdot}0392$ „ 0·0038 „

II. $c_{01} = 0{\cdot}02$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

			0·0753 „
0·005	$\frac{91{\cdot}2.10^{-4}}{26{\cdot}1.10^{-4}}$	0·0205	$-0{\cdot}0544$ „ 0·0209 „
			0·0709 „
0·01**	$\frac{107{\cdot}6.10^{-4}}{43{\cdot}7.10^{-4}}$	0·0147	$-0{\cdot}0573$ „ 0·0136 „
			0·0658 „
0·02	$\frac{141{\cdot}6.10^{-4}}{78{\cdot}7.10^{-4}}$	0·0096	$-0{\cdot}0567$ „ 0·0091 „
			0·0625 „
0·04	$\frac{216{\cdot}5.10^{-4}}{148.10^{-4}}$	0·0062	$-0{\cdot}0559$ „ 0·0066 „

III. $c_{01} = 0{\cdot}04$-norm. $c_{02} = 0{\cdot}002$-norm.

			0·1008 „
0·005	$\frac{164.10^{-4}}{26{\cdot}1.10^{-4}}$	0·0302	$-0{\cdot}0712$ „ 0·0296 „

[1]) Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 566.

γ_0	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π ber.	π ber.
			0·0951 „
0·01	$\frac{173{\cdot}5.10^{-4}}{43{\cdot}7.10^{-4}}$	0·0225	— 0·0724 „ 0·0227 „
			0·0882 „
0·02	$\frac{210.10^{-4}}{78{\cdot}7.10^{-4}}$	0·0160	— 0·0723 „ 0·0159 „
			0·0823 „
0·04	$\frac{278.10^{-4}}{148.10^{-4}}$	0·0102	— 0·0725 „ 0·0098 „

Die Übereinstimmung bei den aus *HCl*-, HNO_3-Lösungen gebildeten Flüssigkeiten ist ebenso gut wie bei den Lithiumsalzlösungen. Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betragen wieder nur wenige Zehntausendstel Volt und sind ebenfalls bald positiv, bald negativ. Nur in den zwei mit * und ** bezeichneten Fällen beobachten wir erheblichere Differenzen, nämlich bei den Ketten:

0·02-norm. *HCl* || 0·002-norm. *HCl*
0·01-norm. HNO_3 = 0·01-norm. HNO_3

(1·1 Millivolt) und:

0·01-norm. *HCl* | 0·002-norm. *HCl*
0·04-norm. HNO_3 = 0·04-norm. HNO_3

(1·1 Millivolt). Während die erste Abweichung nur zufälliger Natur und durch eine ungünstige Verdoppelung der Versuchsfehler verursacht zu sein scheint, finden wir in der zweiten ein Analogon zu der bei den Lithiumsalzlösungen beobachteten. Wir haben nämlich wieder die Flüssigkeitskette vor uns, in der zu der verdünntesten Chloridlösung die konzentrierteste Nitratlösung hinzugesetzt ist. Versuchen wir, diese Abweichung auf dieselbe Weise zu erklären, so finden wir, dass das Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen $\frac{c_1}{c_2}$ in den Kaliumsalzlösungen kleiner sein müsste, als in den entsprechenden Säurelösungen. Der Dissociationsgrad einer 0·01-norm. *HCl* wird also durch den Zusatz von 0·04-norm. HNO_3 weniger beeinflusst, als der einer 0·01-norm. *KCl*-Lösung durch den entsprechenden Zusatz von KNO_3. Die Salzsäure müsste also ein stärkeres Dissociationsvermögen haben als das Chlorkalium, eine Folgerung, die auch durch andere Beobachtungen, z. B. die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration, gestützt wird.

Die Erfahrung hat also in allen untersuchten Fällen gezeigt, dass die Nernstsche Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der

Ionen in Verbindung mit den Grundsätzen der Thermodynamik ein anschauliches Bild der elektrischen Erscheinungen auch in verdünnten Lösungen von zwei starken Elektrolyten giebt, und ihre mathematische Beschreibung gestattet.

Versuch, den Dissociationsgrad in Lösungen zweier Elektrolyte zu berechnen.

Wir hatten in der Tabelle 1 gesehen, dass die gefundenen E. K. für gleiche Konzentrationsdifferenzen des Kaliumchlorids je nach der Menge des zugesetzten Kaliumnitrats um einige Millivolt voneinander abwichen. Als Ursache hierfür ergab sich die verschiedene Beeinflussung des Dissociationsgrades des Chlorids durch das Nitrat. Die Grösse der E. K. ist gegeben durch die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wenn c_1 und c_2 die Chlorionenkonzentrationen bezeichnen, da die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftretende Potentialdifferenz verschwindend klein ist (vergl. S. 16.).

Es liegt nun nahe, nach dem Vorgange von Jahn[1]) aus diesen E. K. das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$, und aus diesem wiederum mit Benutzung des Massenwirkungsgesetzes die absoluten Ionenkonzentrationen in den Lösungen der beiden Elektrolyte zu berechnen. Bekanntlich hat Jahn (l. c.) das Abweichen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze, einem Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes, durch die fehlerhafte Bestimmung des Dissociationsgrades aus den Leitfähigkeiten zu erklären versucht. Nimmt man das Massenwirkungsgesetz und die mit ihm in engem theoretischen Zusammenhange stehenden Nernstschen Formeln für Konzentrationsketten als richtig an, so kann man aus diesen Werte für die Ionenkonzentrationen eines binären Elektrolyten berechnen, die, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, eine Konstanz des Ausdrucks $\frac{c^2}{c_0 - c}$ ergeben. Durch Vergleich dieser Werte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten zeigt sich, dass dann die Ionenbeweglichkeiten nicht als konstant, sondern als mit der Konzentration wachsend angenommen werden müssen. Nach der Ansicht von Jahn ist diese Annahme plausibler als die Unrichtigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes.

Diese Theorie von Jahn gab zu einer lebhaften Diskussion Anlass,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 u. **35**, 1.

an der sich ausser ihm[1]) u. a. die Herren Arrhenius[2]), Nernst[3]), Lehfeldt[4]), Sand[5]) und Hausrath[6]) beteiligten.

Im folgenden soll zunächst der Versuch gemacht werden, vorläufig ohne Trüfung der Theorie von Jahn, sie auf Gemische zweier Elektrolyte (KCl und KNO_3) auszudehnen und dann aus den sich ergebenden Folgerungen Rückschlüsse auf ihre Wahrscheinlichkeit und Nützlichkeit zu ziehen.

Bezeichnet man die Chlorionenkonzentration der vier untersuchten 0·04-, 0·02-, 0·01-, 0·002-normalen KCl-Lösungen mit c_1, c_2, c_3, c_4, so kann man aus den in Tabelle 1 gegebenen E. K. für jeden der vier verschiedenen KNO_3-Zusätze die drei Verhältniszahlen $\frac{c_1}{c_4}$, $\frac{c_2}{c_4}$, $\frac{c_3}{c_4}$, direkt berechnen. Es ist also für je vier solcher Lösungen konstanter Nitratkonzentration nur nötig, eine einzige absolute Chlorionenkonzentration zu kennen, um daraus die entsprechenden Grössen der drei anderen Lösungen mit Hilfe dieser Verhältniszahlen berechnen zu können. Diese eine Chlorionenkonzentration liefert uns die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{K' . Cl'}{KCl} = \frac{(c+\gamma) . c}{c_0 - c} = k .$$

Die Grösse der Konstanten k können wir nach Jahn für KCl als bekannt annehmen; unbekannt sind $c + \gamma$ (Kaliumionenkonzentration), und c (Chlorionenkonzentration). Sind aber die beiden Elektrolyte KCl und KNO_3 in denselben Konzentrationen vorhanden, so können wir mit grosser Annäherung annehmen, dass sie in gleichem Masse dissociiert sind, d. h. dass $c = \gamma$ ist. Für diesen Fall geht die Massenwirkungsgleichung über in: $\frac{2c^2}{c_0 - c} = k$, also:

$$c = \sqrt{\frac{k^2}{16} + \frac{kc_0}{2}} - \frac{k}{4} .$$

Man kann also in Lösungen von gleichem KCl- und KNO_3-Gehalt die absoluten Chlorionenkonzentrationen c aus der Jahnschen Konstante berechnen und aus diesen die Chlorionenkonzentrationen der drei anderen Lösungen mit demselben Nitratzusatze mittels der aus den Potentialdifferenzen berechneten Verhältniszahlen $\frac{c_1}{c_4}$ u. s. w.

[1]) Zeitschr. f. physik Chemie **36**, 453.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 28; **37**, 309.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 596. [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 301.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 499. [6]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1901.

Diese Rechnung ergiebt folgende Resultate:

γ_0	$\frac{c_1}{c_4}$	$\frac{c_2}{c_4}$	$\frac{c_3}{c_4}$
0·005	17·2	8·79	4·785
0·01	18·05	9·90	4·96
0·02	18·0	9·60	4·77
0·04	18·05	9·34	4·785

Wären die Elektrolyte vollständig dissociiert, so wäre:

$$\frac{c_1}{c_4} = 20, \qquad \frac{c_2}{c_4} = 10, \qquad \frac{c_3}{c_4} = 5.$$

Zur Berechnung der Chlorionenkonzentrationen in den Lösungen, deren Nitratkonzentration 0·005-norm. beträgt, musste noch die E. K. einer Kette, deren eine Lösung in Bezug auf KCl ebenfalls 0·005-norm. war, z. B. von der Form:

$$AgAgCl \left| \begin{matrix} \text{0·04-norm. } KCl \\ \text{0·005-norm. } KCl \end{matrix} \right\| \text{0·005-norm. } KCl = \text{0·005-norm. } KCl \Big\} AgClAg.$$

gemessen werden. Dieselbe betrug im Mittel 0·0500 Volt. Daraus berechnet sich das Verhältnis $\frac{c_{0·04}}{c_{0·005}} = 7·37$.

Man erhält schliesslich, wenn man die Dissociationskonstante des Chlorkaliums $k = 0·087$ annimmt[1]), für die absoluten Chlorkonzentrationen die Werte:

γ_0	c_1	c_2	c_3	c_4
0·005	0·0332	0·0172	0·00921	0·00193
0·01	0·0306	0·0167	0·0084	0·00169
0·02	0·0283	0·0150	0·0073	0·00157
0·04	0·0254	0·0132	0·00674	0·00141

Die Grössen $c_1 \ldots . c_4$ nehmen natürlich mit steigender Nitratkonzentration ab, und zwar stärker, als man eigentlich erwarten sollte; so muss es z. B. als befremdlich bezeichnet werden, dass in einem Gemisch von 0·002-norm. KCl und 0·04-norm. KNO_3 das Chlorkalium nur zu 70 % dissociiert sein sollte.

Die Kenntnis des Dissociationsgrades des KCl ermöglicht es, auch den Dissociationsgrad des KNO_3 zu berechnen, und zwar mit Hilfe der Leitfähigkeiten der Lösungen. Nach Kohlrausch ist $\varkappa = c(u + v) + \gamma(u + v')$, wenn c und γ die Konzentrationen der Ionen Cl und NO_3, v und v' ihre Beweglichkeiten und u die Beweglichkeit des Kaliumions ist. In dieser Gleichung ist nur noch γ unbekannt, wenn man für u, v und v' die von Kohlrausch angegebenen Werte als richtig annimmt, die allerdings von Jahn angefochten werden. Das Leitvermögen wurde

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 1.

nach der bekannten Methode im Thermostaten bei 18° gemessen. Die Messungen ergaben abzüglich der Leitfähigkeit des benutzten Wassers für das spezifische Leitvermögen $\varkappa$ in reziproken Ohm.

KCl c_0	KNO_3 γ_0	$\varkappa$
0·04	0·005	0·00524
„	0·01	0·00575
„	0·02	0·00668
„	0·04	0·00871
0·02	0·005	0·00293
„	0·01	0·00357
„	0·02	0·00454
„	0·04	0·00645
0·01	0·05	0·00181
„	0·01	0·00237
„	0·02	0·00344
„	0·04	0·00557
0·002	0·005	0·000852
„	0·01	0·00143
„	0·02	0·00261
„	0·04	0·00408

Für die Nitratkonzentrationen erhält man dann aus der Gleichung $\gamma = \frac{\varkappa - c(u+v)}{u+v'} -$ unter Benutzung der von Kohlrausch[1]) gegebenen Werte $u = 65{\cdot}3.10^{-3}$, $v = 65{\cdot}9.10^{-3}$, $v' = 60{\cdot}8.10^{-3}$ folgende Zahlen:

γ_0 KNO_3	KCl c_0	γ
0·005	0·002	0·00473
„	0·01	0·00468
„	0·02	0·00524
„	0·04	0·00673
0·01	0·002	0·00955
„	0·01	0·0101
„	0·02	0·0109
„	0·04	0·0134
0·02	0·002	0·0191
„	0·01	0·0196
„	0·02	0·0203
„	0·04	0·0233
0·04	0·002	0·0357
„	0·01	0·0371
„	0·02	0·0374
„	0·04	0·0435

Es zeigt sich, dass die Nitrationenkonzentrationen, anstatt mit steigendem Kaliumchloridzusatz kleiner zu werden, in allen berechneten

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

Fällen erheblich zunehmen, ja sogar in den konzentriertesten Lösungen grösser werden als die chemischen Gesamtkonzentrationen des KNO_3. Dieses Resultat ist natürlich unmöglich und beweist, dass die Voraussetzungen der Berechnung unrichtig sein müssen. Da die Leitfähigkeiten $\varkappa$ durch direkte Messung bestimmt sind, so müssen entweder die Grössen c falsch, und zwar besonders in den konzentrierteren Lösungen zu klein sein, oder es müssen die Ionenbeweglichkeiten u, v und v' unrichtig, und zwar müssen sie ebenfalls in den konzentrierteren Lösungen grösser sein, als angenommen wurde. Im ersteren Falle wäre das Massenwirkungsgesetz unrichtig, und zwar wäre der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c}$, besonders in den konzentrierteren Lösungen grösser als die zur Berechnung benutzte Konstante k, was für einfache Lösungen binärer Elektrolyte auch aus den Leitfähigkeiten folgt, im zweiten Falle müssten die Beweglichkeiten mit der Konzentration wachsen, wie es Jahn annimmt. Wir sehen also, dass wir auch bei der experimentellen Untersuchung der Eigenschaften von verdünnten Salzgemischen vor die Alternative gestellt werden, entweder das Massenwirkungsgesetz als ungültig oder die Beweglichkeiten mit der Konzentration variabel, und zwar wachsend mit steigender Konzentration anzunehmen.

Die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit von z. B. 6% für eine 0·01-norm. *KCl*-Lösung gegen eine $^1/_{600}$-norm. könnte, wie ich vor einiger Zeit ausführte[1]), die Vermutung rechtfertigen, dass diese 0·01-norm. *KCl*-Lösung eine Flüssigkeit darstellt, in der alle Ionen um den genannten Betrag von ca. 6% beweglicher sind als in reinem Wasser. Dann müsste z. B. die Leitfähigkeit einer verdünnten Weinsäure, die für sich dem Verdünnungsgesetze gehorcht, durch Zusatz von 0·01-norm. *KCl* infolge vergrösserter Ionenbeweglichkeit erhöht werden. Ein Versuch zeigte, dass das nicht der Fall ist.

Es fand sich bei 18°:

für 0·01-norm. *KCl* $\varkappa = 0{\cdot}00121$
für 0·05-norm. Weinsäure $\varkappa = 0{\cdot}00230$ } $\Sigma = 0{\cdot}00351$
für 0·01-norm. *KCl* + 0·05-norm. Weinsäure $= 0{\cdot}00353$.

bei 25°:

für 0·01-norm. *KCl* $\varkappa = 0{\cdot}00139$
für 0·05-norm. Weinsäure $\varkappa = 0{\cdot}00260$ } $\Sigma = 0{\cdot}00399$
für 0·01-norm. *KCl* + 0·05-norm. Weinsäure $= 0{\cdot}00397$.

Die Leitfähigkeiten der Gemische unterscheiden sich von den berechneten nicht mehr, als durch die Versuchsfehler erklärt werden kann,

[1]) Zeitschr. f. Eektrochemie **7**, 471.

keinesfalls in einem Betrage, der obiger Annahme entspräche. Ähnliches ergaben analoge Versuche mit einer noch schwächeren Säure, mit Isobuttersäure. Es fand sich bei 18°:

	für 0·22-norm. Isobuttersäure			$\varkappa = 0{\cdot}000599$
	„ 0·22- „ „	+ 0·01-norm.	*KCl*	$\varkappa = 0{\cdot}00180$
ber.	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „	„	$\varkappa = 0{\cdot}00182$
	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „	*NaCl*	$\varkappa = 0{\cdot}00157$
ber.	„ 0·22- „ „	+ 0·01- „	„	$\varkappa = 0{\cdot}00162$
	„ 0·55- „ „			$\varkappa = 0{\cdot}000827$
	„ 0·55- „ „	+ 0·01- „	„	$\varkappa = 0{\cdot}00261$
ber.	„ 0·55- „ „	+ 0·01- „	„	$\varkappa = 0{\cdot}00283$

Die Leitfähigkeiten der genau 0·01-norm. *KCl*- und *NaCl*-Lösungen wurden aus den Kohlrauschschen[1]) Zahlen berechnet.

Die Leitfähigkeit des Gemisches ist in diesem Falle sogar kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Diese Erscheinung ist vielleicht ähnlich der von Goldschmidt[2]) beobachteten Verminderung der Leitfähigkeit starker Elektrolyte durch den Zusatz schwacher Elektrolyte, z. B. Ammoniak.

Die von Jahn angenommene Erhöhung der Beweglichkeiten wäre somit eine rein spezifische Wirkung des starken Elektrolyten ausschliesslich auf seine eigenen Ionen, und nicht die Wirkung einer physikalischen Änderung des Lösungsmittels. Auch diese Folgerung kann, wie ich gezeigt habe[3]), einer experimentellen Prüfung unterzogen werden, und zwar durch Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches zweier gleichioniger Elektrolyte, deren scheinbare Dissociationskonstanten Jahn berechnet hat, und deren Ionenbeweglichkeiten durch seine Messungen als Funktionen der Konzentration bestimmt wird. Jahn hat zwar direkt nur die Beweglichkeiten der Kationen *K*, *H*, *Na* berechnet, doch ergeben die Multiplikationen dieser Zahlen mit den entsprechenden aus den Überführungszahlen berechneten Quotienten $\frac{v}{u}$ übereinstimmende Werte für die Beweglichkeit der Chlorionen. Demnach müsste sogar die angenommene Beschleunigung nur eine Wirkung der Ionen auf sich selber sein, die unabhängig ist von der Natur des anderen Ions.

Für ein solches Gemisch, z. B. *HCl* und *KCl*, lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten mit Hilfe dieser Dissociationskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetze berechnen. Sind c_0 und γ_0 die Konzentrationen von *HCl* und *KCl*, c und γ die Konzentrationen

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 159.

[2]) Inaugural-Dissertation Breslau 1901.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 787, Heft 55 (1901).

ihrer Kationen, so bestehen die Gleichungen:

$$\frac{H' . Cl'}{HCl} = k_1, \quad \frac{K' . Cl'}{KCl} = k_2,$$

$$K' + H' = Cl',$$

oder:

$$\frac{c(c+\gamma)}{c_0 - c} = k_1,$$

$$\frac{\gamma(c+\gamma)}{\gamma_0 - \gamma} = k_2.$$

In diesen beiden Gleichungen sind nur c und γ unbekannt; die Auflösung nach c oder γ führt auf eine Gleichung dritten Grades, die immer zu lösen ist. Für die numerische Berechnung einfacher erweist sich folgendes Verfahren. Durch Auflösen beider Gleichungen nach c erhält man die Gleichungen:

$$c = \sqrt{\left(\frac{\gamma + k_1}{2}\right)^2 + k_1 c_0} - \frac{\gamma + k_1}{2},$$

$$c = \frac{k_2(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma} - \gamma.$$

Trägt man nun successive beliebige Werte von γ, dessen ungefähre Grösse man ja aus den Gesamtkonzentrationen kennt, als Abscissen, und die aus beiden Gleichungen folgenden Werte für c als Ordinaten auf Koordinatenpapier auf, so erhält man zwei Kurven. Die Ordinate des Schnittpunktes beider Kurven giebt den Wert von c an, der beiden Gleichungen genügt, die zugehörige Abscisse den entsprechenden Wert von γ. Beide Werte kann man direkt ablesen. Die diesen Konzentrationen entsprechenden Werte der Beweglichkeiten u, u' und v erhält man mit genügender Genauigkeit durch graphische Interpolation, wenn man sich die von Jahn[1]) angegebenen Werte als Kurve aufzeichnet. Hierbei ist zu beachten, dass z. B. für das Cl-Ion in einer Lösung von 0·01-norm. HCl und 0·01-norm. KCl die einer Normalität von 0·02 entsprechende Beweglichkeit in Rechnung zu setzen ist, da ja nach der oben erwähnten Theorie sämtliche Chlorionen der beschleunigenden Wirkung unterliegen müssen. Somit lässt sich also auf Grund der von Jahn gegebenen Zahlen das Leitvermögen des Gemisches von HCl und KCl $\varkappa = c\,(u + v) + \gamma\,(u' + v)$ für sehr verdünnte Lösungen berechnen.

Der Vergleich zwischen den bei 18° gemessenen und den berechneten Werten ergab folgendes:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 9.

(Für HCl: $k_1 = 0{\cdot}1564$, für KCl: $k_2 = 0{\cdot}087$.)

HCl	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	Diff.
0·01	0·01	0·0090	0·0084	488.10^{-5}	484.10^{-5}	— 0·8%
„	0·005	0·0092	0·0044	436 „	436 „	— 0·0
„	0·002	0·0093	0·00183	405 „	391 „	— 3·5
0·005	0·01	0·0046	0·0088	308 „	303 „	— 2·0
„	0·005	0·0047	0·00454	250 „	245 „	— 2·0
„	0·002	0·0048	0·00185	217 „	209 „	— 3·7
0·002	0·01	0·00187	0·0089	199 „	195 „	— 2·0
„	0·005	0·00192	0·0047	140 „	135 „	— 3·6
„	0·002	0·00195	0·00190	102·7 „	101 „	— 1·7

Die beobachteten Werte sind, abgesehen von den beiden konzentriertesten Lösungen, durchweg beträchtlich kleiner als die berechneten. Die Unsicherheit der berechneten beträgt höchstens 1 %, die Beobachtungsfehler nur wenige Zehntel %. Es zeigt sich also, besonders in anbetracht der Thatsache, dass die Differenzen alle in derselben Richtung liegen, dass die zur Berechnung benutzten Grössen falsch sind. Ganz dasselbe Resultat ergab die Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches von KCl und $NaCl$, dessen scheinbare Dissociationskonstante ebenfalls von Jahn bestimmt ist (für $NaCl$ $k = 0{\cdot}1016$).

$NaCl$	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	Diff.
0·01	0·01	0·0085	0·0084	222.10^{-5}	216.10^{-5}	— 2·7%
„	0·005	0·0089	0·00435	165 „	162 „	— 1·9
„	0·002	0·0090	0·00183	130 „	126 „	— 3·1
0·005	0·01	0·0044	0·0088	175 „	172 „	— 1·3
„	0·005	0·0047	0·00454	117 „	114 „	— 2·6
„	0·002	0·0047	0·00185	78·2 „	76·2 „	— 2·6
0·002	0·01	0·0018	0·0089	146 „	145 „	— 0·7
„	0·005	0·00185	0·0040	84·9 „	83·0 „	— 2·2
„	0·002	0·00193	0·00190	47·2 „	45·7 „	— 3·2

Auch hier sind die gefundenen Leitfähigkeiten durchweg kleiner als die berechneten, und zwar ungefähr um dieselben Beträge wie in der ersten Tabelle. Der Fehler, der demzufolge bei der Berechnung gemacht wurde, beruht, immer noch unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, vermutlich darauf, dass die Ionenbeweglichkeiten als zu gross angenommen wurden. Daraus ergiebt sich ferner, dass die von Jahn vermutete Veränderlichkeit derselben mit der Konzentration nicht hinreichend ist, um die Unrichtigkeit der auf S. 32 für die Nitrationenkonzentrationen erhaltenen Werte zu erklären. Folglich müssen auch die auf S. 31 angegebenen Werte c für die Konzentrationen der Chlorionen falsch sein, d. h. die Elektrolyte KCl und KNO_3 gehorchen in gemeinsamer Lösung dem Massenwirkungsgesetze nicht.

Wir werden also durch Vergleichung der durch die Messung der E. K. und der Leitfähigkeiten erhaltenen Resultate zu dem Schlusse gezwungen, dass die Jahnsche Theorie, nämlich die Erklärung der Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze durch die Annahme der Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeiten mit der Verdünnung, nicht im stande ist, die Eigenschaften einer Lösung zweier starker Elektrolyte zu erklären.

Kann sie dies aber nicht, so ist auch ihr Wert und ihre Berechtigung für Lösungen eines einzigen Elektrolyten in Frage gestellt. Dies war schon vorher in der oben erwähnten (S. 30) Diskussion geschehen. Die Hauptangriffe, die gegen die Jahnsche Beweisführung erhoben wurden, bestanden darin, dass man ihr einen Zirkelschluss vorwarf, da ja das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz schon in den Nernstschen Formeln, mit deren Hilfe es bewiesen werden sollte, enthalten wäre. Thatsächlich beruhen zwar dieselben nur auf der Voraussetzung, dass die freien Ionen den Gasgesetzen gehorchen, ihre Anwendung auf umkehrbare Elektroden zweiter Art, die Jahn zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes benutzt, setzen jedoch, worauf mich Herr Prof. Abegg aufmerksam machte, die Gültigkeit dieses Gesetzes für Chlorsilber, und somit die der Gasgesetze auch für den ungespaltenen Anteil voraus. Denn die E. K. solcher Konzentrationsketten ist abhängig von der Anzahl der Silberionen, die unter Konstantsetzung des Löslichkeitsproduktes durch die Anzahl der Chlorionen definiert wird. Gehorchen aber, wie es Hausrath (l. c.) annimmt, die ungespaltenen Molekeln, z. B. des *AgCl*, den Gasgesetzen nicht, und wird ihr Partialdruck durch die in Lösung vorhandenen *Cl*-Ionen vergrössert, so geben auch die Nernstschen Formeln, wenigstens wenn die Konzentrationsketten aus umkehrbaren Elektroden zweiter Art zusammengesetzt sind, kein exaktes Mass für den Dissociationsgrad. Auf diesen Umstand ist vielleicht die Erklärung der Differenzen zurückzuführen, die nach einer Zusammenstellung von Jahn[1]) zwischen den gefundenen und berechneten Werten bestehen, wenn man zur Berechnung die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Ionenkonzentrationen benutzt. Es wäre von Interesse, Konzentrationsketten mit umkehrbaren Elektroden erster Art, z. B. *Ag* in $AgNO_3$ mit derselben Genauigkeit zu untersuchen, wie es von Jahn geschehen ist, um zur Klärung der Frage beizutragen, ob die Leitfähigkeit ein exaktes Mass für den Dissociationsgrad ist. Die nach einer Zusammenstellung von Arrhenius[2]) für einige Elektrolyte herr-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 564.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 309.

schende Übereinstimmung zwischen den aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den Leitfähigkeiten abgeleiteten Werten scheint dies allerdings wahrscheinlich zu machen. Für die oben erwähnte Ansicht von Hausrath, die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, ist aus Mangel an genügendem experimentellen Material ein abschliessendes Urteil zur Zeit noch nicht möglich.

Ein anderer Versuch, diese Abweichungen nur als scheinbare hinzustellen, ist in jüngster Zeit von v. Steinwehr[1]) gemacht worden. Bei der Auflösung und Dissociation starker Elektrolyte in reinem Wasser entsteht eine starke Volumkontraktion, durch die eine ausserordentliche Erhöhung des Binnendruckes verursacht wird. Nun hat Fanjung[2]) nachgewiesen, dass der Dissociationsgrad von Elektrolyten vom äusseren Drucke abhängig ist, und zwar mit steigendem Drucke grösser wird. Nimmt man nun an, dass die Eigenschaften der Lösungen von dem Gesamtdrucke, d h. von der Summe des äusseren und des Binnendruckes abhängig sind, so muss auch das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissociierten Molekeln vom Binnendrucke abhängig sein, d. h. der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c}$ ist nicht konstant, sondern eine Funktion des Binnendruckes, er wächst mit steigendem Binnendrucke, d. h. mit der Konzentration, eine Folgerung, die der Erfahrung entspricht. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nimmt demnach die Form an:

$$\frac{\left[c + \frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)\right]^2}{c_0 - c - \frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)} = k,$$

wenn $p_1 - p_2$ die Änderung des Binnendruckes bezeichnet.

Berechnet man mit Hilfe einer von Planck[3]) gegebenen Gleichung und einiger aus den Fanjungschen Messungen wahrscheinlich gemachte Annahmen die Korrektionsgrösse $\frac{dc}{dp}(p_1 - p_2)$, so erhält man für *NaCl* und *KCl* eine angenäherte Konstanz des auf der linken Seite stehenden Ausdruckes (in Bezug auf die Einzelheiten der Rechnung muss auf die Originalarbeit verwiesen werden).

Ein weiterer Beweis für die Abhängigkeit des Dissociationsgrades vom Binnendruck beruht in der von Arrhenius durch Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit nachgewiesenen Verstärkung schwacher

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 685.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 673ff. [3]) Wied. Ann. **32**, 195.

Säuren durch Salzzusatz[1]), eine Erscheinung, die sich übrigens auch durch die Hausrathsche Annahme erklären lässt (l. c. S. 61).

Auch gegen diesen Versuch, die scheinbaren Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, lassen sich einige, wenn auch nicht zwingende Einwendungen erheben. Erstens nämlich hat Fanjung nachgewiesen, dass zwar schwache Elektrolyte, wie die organischen Säuren durch Vermehrung des äusseren Druckes eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit und des Dissociationsgrades erfahren. Bei starken Elektrolyten ist jedoch dieser Einfluss gering und wohl hauptsächlich auf eine Vergrösserung der Ionenbeweglichkeiten zurückzuführen (l. c. S. 692), eine Annahme, die zu Gunsten der Jahnschen Theorie spricht. Röntgen[2]) hat nämlich keine Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit starker Säuren durch Erhöhung des Druckes wahrnehmen können, dagegen eine Abnahme der inneren Reibung, die ja mit einer Vermehrung der Ionenbeweglichkeit in engem Zusammenhange steht[3]). Jedenfalls müsste man, um die beträchtlichen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze zu erklären, der Zunahme des Binnendruckes durch Auflösen starker Elektrolyte ausserordentlich hohe Werte beilegen, und zwar höhere, als aus den Messungen und Berechnungen Tammanns[4]) und v. Stackelbergs[5]) folgen.

Dagegen sprechen aber die von mir gemessenen Leitfähigkeiten von Gemischen starker Elektrolyte mit schwachen Säuren (S. 33); denn durch die Auflösung von 0·01-norm. *KCl* in einer 0·05-norm. Weinsäure müsste der Binnendruck dieser Lösung erheblich vermehrt werden und somit die Leitfähigkeit der Weinsäure zunehmen. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei dem ganz analogen Fall der Isobuttersäure, deren Leitfähigkeit nach den Messungen von Fanjung besonders stark auf eine Erhöhung des äusseren Druckes reagiert, zeigt sich sogar eine Abnahme. Ferner folgt auch aus der von Arrhenius beobachteten Vergrösserung der Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren durch Salzzusatz keineswegs notwendig, dass der Dissociationsgrad der Säure vermehrt wird. Wir wissen über die Ursachen der katalytischen Wirksamkeit der *H*-Ionen so wenig, dass wir zu dem Schlusse, die katalytische Wirkung einer Summe von Ionen setzt sich additiv aus den katalytischen Wirkungen der einzelnen Ionenarten zusammen, durchaus nicht gezwungen sind;

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197. [2]) Wied. Ann. **45**. 98.

[3]) Vergl. Röntgen, Wied. Ann. **22**, 510, und Warburg und Sachs, Wied. Ann. **22**, 518. — Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 248.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 443.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 551.

vielmehr wäre es nicht unmöglich[1]), dass die *H*-Ionen in Gegenwart anderer Ionen eine erhöhte katalytische Wirksamkeit zeigen.

Wenn auch diese Betrachtungen keinen zwingenden Beweis gegen die v. Steinwehrsche Anschauung geben, so zeigen sie doch, dass die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch starke Elektrolyte noch nicht als gelöst, sondern trotz der Arbeiten von Jahn, Hausrath und v. Steinwehr noch als eine offene zu bezeichnen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die zuerst von Abegg und Bose[2]) angegebene Gleichung für den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten auf einem anderen, thermodynamischen Wege abgeleitet.

2. Es wurde diese Gleichung einer experimentellen Prüfung unterzogen. Dieselbe ergab eine fast vollkommene Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die mittleren Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betrugen 0·0003 Volt.

3. Es wurde versucht, unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes aus den gefundenen elektromotorischen Kräften und den Leitfähigkeiten den Dissociationsgrad einer Lösung von zwei Elektrolyten (*KCl* und KNO_3) zu berechnen. Es ergab sich die Alternative, entweder das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte als unrichtig, oder die Ionenbeweglichkeiten als mit der Konzentration variabel anzunehmen.

4. Es wurde durch Messung der Leitfähigkeiten von Gemischen von Elektrolyten gezeigt, dass die Jahnsche Theorie[3]), die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze durch die Vergrösserung ihrer Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration zu erklären, nicht im stande ist, die Eigenschaften einer Lösung von zwei starken Elektrolyten zu beschreiben.

---

[1]) Vgl. Abegg und Bose, loc. cit. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 545.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 und **35**, 1.

Thesen.

1. Die Bezeichnung gewisser Grössen der Physik als Kräfte gestattet nicht, den kausalen Zusammenhang der Naturereignisse metaphysisch zu erkennen, sondern ermöglicht nur eine abgekürzte Darstellung derselben.

2. Eine einwandsfreie Erklärung der Abweichungen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze ist zur Zeit noch nicht bekannt.

3. Die durch die Versuche von A. Croft Hill nachgewiesene synthetische Wirkung der Maltase ist als ein weiterer Beweis dafür aufzufassen, dass zwischen der Wirksamkeit der Enzyme und der der unorganischen Katalysatoren ein prinzipieller Unterschied nicht besteht.

Vita.

Ich, Otto Sackur, bin als Sohn des verstorbenen Fabrikdirektors J. Sackur und seiner Ehefrau Olga, geb. Weigert, am 28. September 1880 zu Breslau geboren. Michaelis 1886 trat ich in die unterste Klasse des König-Wilhelmsgymnasiums zu Breslau ein, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich wandte mich zunächst zum Studium der Chemie, Physik und Mathematik nach Heidelberg, bezog Michaelis 1898 die Universität meiner Vaterstadt, studierte im Wintersemester 1899/1900 in Berlin und von Ostern 1900 bis zum Ende meiner Studienzeit wieder in Breslau. Am 7. Mai 1900 bestand ich das Verbandsexamen und am 22. Juli 1901 das examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Aschaffenburg, Bose, Ebbinghaus, Kuno Fischer, Franz, Heydweiller, Hintze, van't Hoff, Jahn, Koenigsberger, Krafft, Küster, Ladenburg, Landolt, Liebermann, London, O. E. Meyer, Planck, Quincke, Rosanes, Scholz, Simmel, Stern.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig